

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-137877

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

C07D305/06  
A61K 6/083  
C08F 20/28  
C08F255/00

(21)Application number : 2001-330883

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 29.10.2001

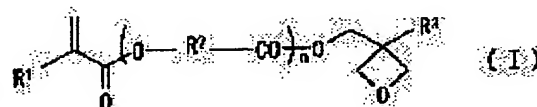
(72)Inventor : MIYAZAKI KAZUHISA  
OTA SEIJI

## (54) OXETANE RING-CONTAINING (METH)ACRYLIC ESTER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new oxetane ring-containing (meth)acrylic ester useful as a raw material for various functional polyolefins, coatings, adhesives and dental materials, etc., and to provide a method for producing the compound.

SOLUTION: This oxetane ring-containing (meth)acrylic ester is represented by general formula (I) [wherein R<sup>1</sup> represents hydrogen or methyl group; R<sup>2</sup> represents a straight chain or branched alkylene group which may have an ether bond; R<sup>3</sup> represents a straight-chain alkyl group; n is an integer of 1-4]. The compound is used for graft modification of polyolefins and as a comonomer raw material for copolyolefins and a monomer for dental materials.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

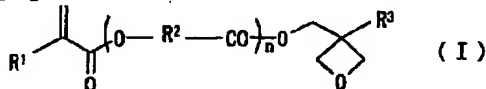
(式中、 $R^1$  は水素またはメチル基を表し、 $R^2$  はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基を表し、 $R^3$  は直鎖アルキル基を表し、 $n$  は1~4の整数を表す。)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（I）で表されることを特徴とするオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル。

## 【化1】



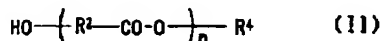
（式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、 $\text{R}^3$  は直鎖アルキル基を表し、 $n$  は1～4の整数を表す。）

【請求項2】  $\text{R}^1$  が水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}^2$  が炭素数2～4の分岐状のアルキレン基であり、 $\text{R}^3$  が炭素数1～2の直鎖アルキル基であり、 $n$  は1～4の整数であることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル。

【請求項3】  $\text{R}^1$  が水素原子であり、 $\text{R}^2$  が $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ であり、 $\text{R}^3$  がエチル基であり、 $n$  は1であることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環含有アクリル酸エステル。

【請求項4】 一般式（II）で表されるヒドロキシカルボン酸低級アルキルエステルと一般式（III）で表されるオキセタン環含有アルコールをエステル交換触媒の存在下、エステル交換反応により一般式（IV）で表されるヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステルを製造し、次いで該エステル（IV）を（メタ）アクリル酸ハライドと反応させることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルの製造方法。

## 【化2】



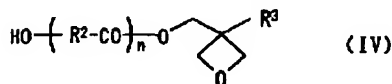
（式中、 $\text{R}^2$  はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基を表し、 $\text{R}^4$  は直鎖アルキル基を表す。 $n$  は、1～4の整数を表す。）

## 【化3】



（式中、 $\text{R}^3$  は直鎖アルキル基を表す。）

## 【化4】



（式中、 $\text{R}^2$  はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基を表し、 $\text{R}^3$  は直鎖アルキル基を表す。 $n$  は、1～4の整数を表す。）

2

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれかに記載のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルからなることを特徴とするポリオレフィンのグラフト変性用モノマー。

【請求項6】 請求項1ないし3のいずれかに記載のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルからなることを特徴とする歯科材料用モノマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、歯科材料などの原料として有用な極性基を有する不飽和化合物に関する。特に、エチレン、プロピレンなどのビニルモノマーとの共重合あるいはポリオレフィンのグラフト変性などによりポリオレフィンに接着性、他樹脂との相溶性などの機能を付与するための極性基を導入することが可能なオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 分子内に重合性を有する不飽和結合とエポキシ基を有する化合物は各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、粘着剤、歯科材料などの原料として様々な分野で使用されている。例えば、機能性ポリオレフィン分野では、（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物が、添加材料や相溶化剤として用いられる変性ポリオレフィンの原料として、また塗料分野ではアクリル系樹脂塗料の原料モノマーとして用いられている。歯科材料分野においても、メタクリル系接着成分の一つとしてエポキシ基を有する化合物が用いられている。

【0003】 しかし、分子内に不飽和結合とエポキシ基を有する化合物として入手可能な化合物は、グリシジル（メタ）アクリレートなどごく限られている。また、エポキシ基は刺激性などの問題があること、また、さらなる性能向上を目指して新規な構造の極性基含有不飽和化合物が提案されていることなどから新たな極性基含有不飽和化合物の創出が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、共重合用モノマー、ポリオレフィンのグラフト変性用モノマー、塗料、接着剤、粘着剤、歯科材料などの原料として有用な新規な構造の極性基含有不飽和化合物、即ち、新規な構造のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0005】

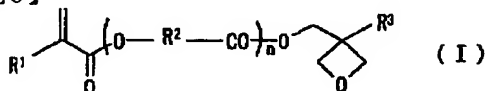
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記のような課題を解決するため鋭意検討を行った結果、重合性を有する不飽和結合として（メタ）アクリロイル基、極性基としてオキセタン基を有する極性基含有不飽和化合物を見出し本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明は、以下の新規な極性基含有不飽和化合物及びその製造方法に関する。

(1) 新規な極性基含有不飽和化合物、即ち、一般式 (I) で表されることを特徴とするオキセタン環含有 (メタ) アクリル酸エステル。

【0007】

【化5】



【0008】(式中、 $R^1$ は水素またはメチル基、 $R^2$ は 10  
エーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、 $R^3$ は直鎖アルキル基を表し、 $n$ は1~4の整数を表す。)

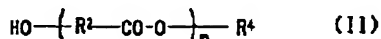
(2)  $R^1$ が水素原子またはメチル基であり、 $R^2$ が炭素数2~4の分岐状のアルキレン基であり、 $R^3$ が炭素数1~2の直鎖アルキル基であり、 $n$ は1~4の整数であることを特徴とする上記(1)記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステル。

(3)  $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であり、 $R^3$ がエチル基であり、 $n$ は1であることを特徴とする上記(1)記載のオキセタン環含有アクリル酸エステル。

(4) 一般式 (II) で表されるヒドロキシカルボン酸低級アルキルエステルと一般式 (III) で表されるオキセタン環含有アルコールをエステル交換触媒の存在下、エステル交換反応により一般式 (IV) で表されるヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステルを製造し、次いで該エステル (IV) を(メタ)アクリル酸ハライドと反応させることを特徴とする上記(1)記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

【0009】

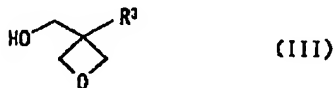
【化6】



【0010】(式中、 $R^2$ はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基を表し、 $R^1$ は直鎖アルキル基を表す。 $n$ は、1~4の整数を表す。)

**【0 0 1 1】**

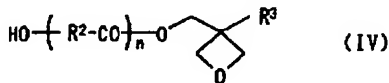
【化7】



【0012】（式中、 $R^3$  は直鎖アルキル基を表す。）

【0013】

【化8】



【0014】（式中、 $R^2$ はエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基を表し、 $R^3$ は

直鎖アルキル基を表す。n は、1~4の整数を表す。)

(5) 上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルからなることを特徴とするポリオレフィンのグラフト変性用モノマー。

(6) 上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のオキセタン環含有(メタ)アクリル酸エステルからなることを特徴とする歯科材料用モノマー。

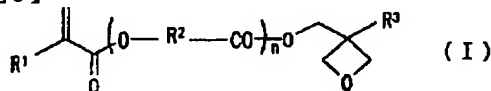
【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかわるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル及びその製造方法について具体的に説明する。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸～」とは「アクリル酸～」および／または「メタクリル酸～」を意味する。

【0016】本発明にかかわるオキセタン環含有（メ  
タ）アクリル酸エステルは、下記的一般式（I）で表さ  
れることを特徴とする。

【0017】

【化9】



【0018】式(1)中、 $R^1$ は水素またはメチル基、 $R^2$ は、エーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基、 $R^3$ は直鎖アルキル基を表し、 $n$ は1~4の整数を表す。

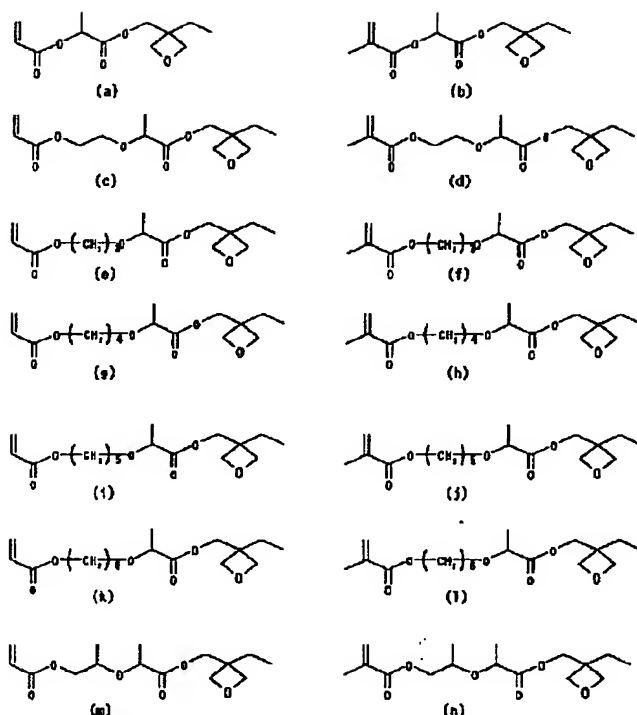
【0019】 $R^2$ のエーテル結合を有していてもよい直鎖または分岐状のアルキレン基としては、炭素数2～12のアルキレン基または炭素数2～12のオキシアルキレン基が挙げられ、その代表例としては、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_2O-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2O-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)OCH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_2CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_3CH_2CH(CH_3)O-$ が挙げられる。この中では、 $-CH(CH_3)-$ が好ましい。

【0020】R<sup>3</sup>の直鎖アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が挙げられ、その代表例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられる。この中では、メチル基、エチル基が好ましい。

【0021】本発明における一般式（I）で示されるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステル具体例として、下記の化合物(a)～(n)を挙げることができる。

【0022】

【化10】



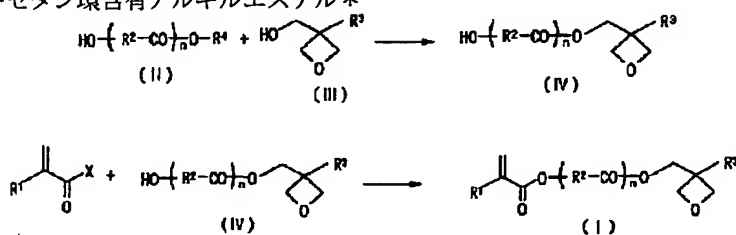
【0023】本発明にかかわるオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルは、以下に述べる方法によって製造することができる。

【0024】一般式（II）で表されるヒドロキシカルボン酸低級アルコールエステルと一般式（III）で表されるオキセタン環含有アルコールをエステル交換触媒の存在下に反応させることにより一般式（IV）で表されるヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステル\*

\*を製造し、その後、該ヒドロキシカルボン酸オキセタン環含有アルキルエステル（IV）と（メタ）アクリル酸ハライドを塩基触媒存在下に反応させて、目的のオキセタン環含有（メタ）アクリル酸エステルを製造する。その反応式は、以下のとおりである。

【0025】

【化11】



【0026】一般式（II）で表されるヒドロキシカルボン酸低級アルコールエステルの代表例としては、例えば、乳酸エチル、3-ヒドロキシ酪酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシヘキサン酸エチル、β-ヒドロキシミリスチン酸メチル、リシノール酸メチル、ヘキサヒドロサリチル酸メチル等が挙げられる。これらの中では、乳酸エチルが好ましい。

【0027】一般式（III）で表されるオキセタン環含有アルコールの代表例としては、例えば、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-n-プロピル-3-ヒ

ドロキシメチルオキセタン、3-イソプロピル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-n-プロピル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、3-イソプロピル-3-ヒドロキシエチルオキセタン、2-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2, 3-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2, 4-ジメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2, 3, 4-トリメチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-2-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-2, 4-ジメチル-3-

ヒドロキシメチルオキシタン、3-メチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキシタン、3-エチル-3-(2-ヒドロキシエトキシメチル)オキシタンなどが挙げられる。これらの中では、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタンが好ましい。

【0028】本発明の方法において、ヒドロシカルボン酸低級アルキルエステル(II)とオキシタン環含有アルコール(III)との反応は、エステル交換触媒の存在下、それぞれの反応原料を1:1モルないしヒドロシカルボン酸低級アルキルエステル大過剰の割合で反応器に供給し、反応温度0~200℃、好ましくは、120~140℃、反応圧力は常圧~10気圧、好ましくは、常圧の条件下で行われる。反応時間は、3~12時間、好ましくは、5~8時間である。

【0029】反応が進行するとアルコールが生成するので、ダイーンスターク管等を用いて反応系からアルコールを除去する。反応後、ヒドロシカルボン酸オキシタン環含有アルキルエステル(IV)は減圧蒸留またはシリカゲルカラムクロマトグラフィーを通して分離精製する。反応はヒドロシカルボン酸エステルを大過剰使用して無溶媒で行うか、適切な溶媒を用いて行うことができる。

【0030】反応溶媒としては、ハロゲン化炭化水素系、芳香族炭化水素系、エーテル系、ニトリル系、ケトン系、エステル系などの溶媒から原料の溶解度や反応条件に応じて適宜選択して用いることができ、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどを例示することができる。

【0031】エステル交換触媒としては、例えば、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等のチタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイドなどの錫化合物、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、リチウムメチラート、リチウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート、カルシウムメチラート、カルシウムエチラート、マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラートなどのアルカリ土類金属アルコラート、アルミニウムメチラート、アルミニウムエチラート、等のアルミニウムアルコラートなどが挙げられる。これらの中ではチタン化合物が特に望ましい。

【0032】エステル交換触媒の量は、エステル交換反応を十分進行させるという点から、オキシタン環含有アルコール(III)の0.001モル%以上、好ましくは0.01モル%以上であることが望ましく、また、製造コストの低減、収率の向上及び廃棄物の低減という観点からオキシタン環含有アルコール(III)の10モル%以

下、好ましくは3モル%以下であることが望ましい。

【0033】次に、ヒドロシカルボン酸オキシタン環含有アルキルエステル(IV)を(メタ)アクリル酸ハライドと反応させて、目的のオキシタン環含有(メタ)アクリル酸エステル(I)を製造する。その反応は、溶媒中、反応促進剤として塩基触媒を用いて行われる。

【0034】反応に用いるヒドロシカルボン酸オキシタン環含有アルキルエステル(IV)と(メタ)アクリル酸ハライドの割合は、1:1~1.5モル、好ましくは、1:1.1~1.2モル、反応温度は、-10~50℃、好ましくは、-5~5℃、反応圧力は、常圧~10気圧、好ましくは、常圧の条件下で行われる。反応時間は、0.5~5時間、好ましくは、1~3時間である。反応後、オキシタン環含有(メタ)アクリル酸エステル(I)は減圧蒸留またはシリカゲルカラムクロマトグラフィーを通して分離精製する。

【0035】反応を促進する塩基触媒として、例えばピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジンなどを挙げるができる。これらの中では、トリエチルアミンが好ましい。塩基触媒の使用量は、(メタ)アクリル酸ハライドに対して1~1.5当量、好ましくは、1.2当量程度が好ましい。

【0036】反応溶媒としては、ハロゲン化炭化水素系、芳香族炭化水素系、エーテル系、ニトリル系、ケトン系、エステル系などの溶媒から原料の溶解度や反応条件に応じて適宜選択して用いることができ、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどを例示することができる。

【0037】本発明のオキシタン環含有(メタ)アクリル酸エステルは、重合性を有する不飽和結合と極性基であるオキシタン基を有し、この不飽和結合と極性基の間に様々な鎖長を有する連結基を有しているので、各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、歯科材料等の原料として用いることができる。特に、ポリオレフィンに接着性、他樹脂との相溶性などの機能を付与するグラフト変性モノマーあるいは歯科材料用モノマーとして有用である。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、各種機能性ポリオレフィン、塗料、接着剤、歯科材料等の原料として有用な新規な構造のオキシタン環含有(メタ)アクリル酸エステル及びその製造方法を提供することができる。この化合物は重合性を有する不飽和結合と極性基であるオキシタン基の間に様々な鎖長を有する連結基を導入することが可能であり、用途や性能によって種々選択することができる。

【0039】

【実施例】以下に、実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって何ら限定されるものではない。

(分析方法)プロトン-NMRスペクトルは、核磁気共鳴装置GSX270(日本電子(株)製)を用いて、溶媒CDCl<sub>3</sub>、分解能270MHzの条件で測定したものである。

#### 【0040】実施例1

〔乳酸(3-エチル-3-オキセタニルメチル)の合成〕  
 デイーンスターク管、ジムロート冷却管を備えた500ml3つ口フラスコに乳酸エチル40g(0.34モル)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン23.3g(0.20モル)、テトライソプロポキシシタン1.0mlを入れ、130℃で、6時間、生成するエタノールを留去しながら攪拌反応した。系中に残存するエタノール及び過剰の乳酸エチルを減圧下、留去した。得られた淡黄色液体をカラムクロマトグラフィーに付した、展開溶媒として酢酸エチル/ヘキサンを用い、酢酸エチル/ヘキサン=1/1留分より目的物の留分を分取した。溶媒を減圧留去し、乳酸(3-エチル-3-オキセタニルメチル)30.0g(収率80%)を得た。

分析結果:

<sup>1</sup>H-NMR(ppm)

4.26~4.49(m, 7H)、1.72~1.80(m, 2H)、1.44~1.47(m, 3H)、0.92(t, 3H, J=27Hz) \*

\*【0041】〔2-アクリロキシプロパン酸(3-エチル-3-オキセタニルメチル)の合成〕  
 ジムロート冷却管、100ml滴下ロートを備えた200ml3つ口フラスコに乳酸(3-エチル-3-オキセタニルメチル)10g(0.053モル)、トリエチルアミン5.6g(7.2ml, 0.07モル)、ジクロロメタン100mlを入れ、塩化アクリロイル6.5g(4.5ml, 0.07モル)のジクロロメタン溶液(100ml)を氷浴下、2時間かけて滴下した。さらに氷浴中、2時間攪拌した。反応終了後、生じた沈殿をロ別し、ロ液中の溶媒を減圧で濃縮し、淡黄色液体を得た。得られた淡黄色液体をカラムクロマトグラフィーに付し、展開溶媒として酢酸エチル/ヘキサンを用い、酢酸エチル/ヘキサン=1/1留分より目的物の留分を分取した。溶媒を減圧留去し、2-アクリロキシプロパン酸(3-エチル-3-オキセタニルメチル)11.4g(収率89%)を得た。

分析結果:

<sup>1</sup>H-NMR(ppm)

6.48(dd, 1H, J=65Hz)、6.18(dd, 1H, J=65Hz)、5.90(dd, 1H, J=44Hz)、5.14~5.23(m, 1H)、4.35~4.48(m, 4H)、4.25~4.31(m, 2H)、1.75(dd, 2H, J=28Hz)、1.53~1.62(m, 3H)、0.91(t, 3H, J=28Hz)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C048 TT02 UU05 XX04  
 4C089 AA10 BD01 BE03  
 4J026 AA11 AA12 AA13 BA30 GA10  
 4J100 AL08P BA02P BA15P BC53P  
 CA01 JA52